

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 197 49 858 C 1

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 04 B 35/46**  
C 03 C 8/02  
H 01 G 4/12  
H 03 H 7/01

⑳ Aktenzeichen: 197 49 858.2-45  
㉔ Anmeldetag: 11. 11. 97  
㉕ Offenlegungstag: -  
㉖ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 22. 4. 99

DE 197 49 858 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

- ⑦③ Patentinhaber:  
Siemens Matsushita Components GmbH & Co. KG,  
81541 München, DE
- ⑦④ Vertreter:  
Epping, W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 82131  
Gauting
- ⑦② Erfinder:  
Feltz, Adalbert, Deutschlandsberg, AT; Aichholzer,  
Klaus, Deutschlandsberg, AT; Webhofer, Andreas,  
Dellach, AT; Sedlmaier, Peter, Ruden, AT

- ⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:  
Ceramic Transactions, Vol.15 (1990), 313-327;  
Jap. J. appl. Phys. 31 (1992), 3152-3155;  
Trans. Mat. Res. Soc. Jap., Vol.14B (1994),  
1731-1734;  
J. Amer. Ceram. Soc. 79 (1996), 1605-1610;  
J. Amer. Ceram. Soc. 67 (1984), 278-281;  
J. Ceram. Soc. Japan, 103 (1995), 816;  
IMC Proceedings, Robe 1986, S.61-64;  
Ceramic Transactions Vol.32, 1993, 91-100;  
Third Euro Ceramics Conf., Faenza, Vol.2 1993,  
229-234;  
Fourth Euro Ceramics Conf., Riccione, Vol.5,  
1995, 211-218;  
Fifth Euro Ceramics Conf., Versailles, Vol.2,  
1997, 1211-1214, Trans Tech Publ., Switzerland;  
J. Ceram. Soc. Japan, 103, 1995, 816-821;

⑤④ Reduktionsstabile Keramikmassen, Verfahren zur Herstellung und Verwendung

- ⑤⑦ Eine reduktionsstabile COG-Keramikmasse zur Ge-  
meinsamsinterung mit Cu-Elektroden auf der Basis BaO-  
PbO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> im Bereich der Phasenbildung rhombi-  
scher Bronzen weist Zusätze einer Glasfritte an den Systeme-  
men (A) ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> oder (B) K<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O-BaO-  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-ZnO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder (C) Li<sub>2</sub>O-BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>  
auf und besitzt die allgemeine Formel (Ba<sub>1-y</sub>Pb<sub>y</sub>)<sub>6-x</sub>Nd<sub>8-2x/3</sub>Ti<sub>18</sub>O<sub>54</sub> + z Gew.-% TiO<sub>2</sub> + p Gew.-% Glasfrit-  
te mit 0,6 < x < 2,1, 0 < y < 0,6, 0 < v < 5,5 und 3 < p < 10.

DE 197 49 858 C 1

Die Erfindung betrifft reduktionsstabile COG-Keramikmassen hoher Dielektrizitätskonstante nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

- 5 Derartige COG-Keramikmassen werden z. B. bei Vielschichtkondensatoren und LC-Filtern mit Kupfer-Elektroden eingesetzt und sind für Anwendungen im Hochfrequenzbereich geeignet. Als COG-Keramik werden solche Massen bezeichnet, die einen geringen ( $< 30$  ppm/K) Temperaturkoeffizienten der Kapazität besitzen.

- Im Fall von Materialien mit niedrigen Dielektrizitätskonstanten DK sind bereits technische Lösungen bekannt geworden, die die Gemeinsamsinterung einer Keramikmasse mit Cu-Elektroden, zum Beispiel mit Cu-Innenelektroden, unter 10 reduzierenden Bedingungen gestatten, indem die Sintertemperatur unter die Schmelztemperatur des Kupfers ( $1083^\circ\text{C}$ ) abgesenkt ist. Um die Oxidation des Kupfers während der Sinterung im Bereich von  $1000^\circ\text{C}$  zu unterbinden, muß ein Sauerstoffpartialdruck  $< 10^{-2}$  Pa angewendet werden. Zugleich darf ein unterer kritischer Grenzwert des Sauerstoffpartialdrucks nicht unterschritten werden, da andernfalls die Keramik der Reduktion unterliegt, was zwangsläufig zur Herabsetzung des Isolationswiderstandes und einer unzulässigen Erhöhung der dielektrischen Verluste führt. Zwecks Vermeidung einer lokalen Unterschreitung dieses unteren kritischen Grenzwertes muß die Entbinderung der Grünkörper vor 15 dem Einsetzen der Sinterung vollständig realisiert sein.

- Zum Beispiel wird von H. Mandai et al. ("A Low Temperature Cofired Multilayer Ceramic Substrate Containing Copper Conductors", IMC Proceedings, Kobe (1986, 61–64), ein Vielschichtkeramik-Substrat mit der Dielektrizitätskonstante  $DK = 6,1$  und einem dielektrischen Gütefaktor  $(\tan\delta)^{-1} = Q = 1400$  auf der Basis der gegenüber Reduktion sehr 20 stabilen Materialkombination  $\text{BaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-B}_2\text{O}_3$  beschrieben, dessen Sinterung bei  $950$  bis  $1000^\circ\text{C}$  gelingt.

- COG-Kondensatoren mit einer  $DK = 15$ ,  $Q = 2000$  (1 MHz) und Cu-Innenelektroden sind unter Verwendung von Keramiken  $(\text{BaO}, \text{SrO})_{0,35}(\text{SiO}_2)_{0,35}(\text{ZrO}_2)_{0,30}$  (BSSZ) bei einer Sintertemperatur von  $1000^\circ\text{C}$  und  $10^{-4}$  bis  $10^{-5}$  Pa  $\text{O}_2$ -Partialdruck mit Zusätzen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  herstellbar, wobei letztere der Einstellung des Temperaturkoeffizienten der Kapazität TKC auf  $< 30$  ppm/K dienen [H. Mandai, et al., "Multilayer Ceramic NP0 Capacitors with Copper Electrode", 25 Ceramic Transactions, Vol. 15, 313–327 1990]. Offenbar um zu vermeiden, daß eine partielle Reduktion des  $\text{TiO}_2$ -Anteils in der Keramik durch den Restkohlenstoff zustande kommt, der infolge Entbinderung unter vermindertem Sauerstoffpartialdruck in der Keramik verbleibt, wird dem  $\text{N}_2/\text{H}_2$ -Gemisch während der Sinterung Wasserdampf zugesetzt.

- $\text{CaZrO}_3$ -Keramik mit einem Glasfrittenanteil (CZG,  $DK = 25$ ,  $Q = 1700$ ) und Zusätzen an Mn-Oxid und  $\text{SrTiO}_3$  zur TKC-Einstellung auf  $< 10$  ppm/K ermöglicht die Herstellung von Bandpaß-Filtern, indem eine Gemeinsamsinterung mit 30 Cu-Elektroden bei  $900$  bis  $1000^\circ\text{C}$  unter  $10^{-4}$  Pa Sauerstoffpartialdruck vorgenommen wird [H. Mandai, "Low Temperature Fireable Dielectric Ceramic Material", Ceramic Transactions, Vol. 32, 91–100 (1993)].

- Es sind auch  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  enthaltende Systeme mit DK-Werten bis zu ca. 60 und vergleichsweise hohen Güten  $Q = 610$  (3,7 GHz) vorgeschlagen worden [H. Kagata, et al., "Low-Fire Bismuth-Based Dielectric Ceramics for Microwave Use", Jap. J. Appl. Phys. 31, 3152–3155 (1992)].

- 35 Mit CuO und/oder  $\text{V}_2\text{O}_5$  dotierte  $\text{BiNbO}_4$ -Keramik weist nach Gemeinsamsinterung mit Cu-Innenelektroden bei  $850^\circ\text{C}$  im Vielschichtbauelement einen DK-Wert um 40 und eine dielektrische Güte  $Q = 170$  bei 1,4 GHz auf [T. Inoue et al., "Multilayer Microwave Devices Employing Bi-Based Dielectric Ceramics With Copper Internal Conductors", Trans. Mat. Res. Soc. Jap., Vol. 14B, 1731–1734 (1994)].

- COG-Kondensatorwerkstoffe und Mikrowellenresonator-Keramik mit einer DK von 80 bis 90 sind auf der Basis von 40 Verbindungen zugänglich, die dem Kristallstrukturtyp der rhombischen Bronzen  $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  mit  $0,6 < x < 2,1$  für  $\text{Ln} = \text{Nd}$  und  $x = 1,5$  für  $\text{Ln} = \text{Gd}$  angehören [D. Kolar et al., "Structural and Dielectric Properties of Perovskitlike Rare Earth Titanates", Third Euro Ceramics Conf., Faenza, Vol. 2, 229–234 (1993); K. M. Cruickshank et al., "Barium Neodymium Titanate Electroceramics: Phase Equilibria Studies of  $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ", J. Amer. Ceram. Soc. 79, 1605–1610 (1996); M. Valant et al., "Chemical Characterization of the Compound  $\text{Ba}_{4,5}\text{Gd}_{0,5}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ", Fourth Euro Ceramics Conference, Riccione Vol. 5, 211–218 (1995)].

- Die für die Phasenbildung erforderliche lange Haltezeit (ca. 50 h) bei der Sintertemperatur von  $1330$  bis  $1380^\circ\text{C}$  kann z. B. durch eine partielle Substitution des Bariums durch Blei auf ca. 4 h verkürzt werden, dabei wird zugleich eine Optimierung des Temperaturkoeffizienten der Kapazität TKC bzw. der Resonanzfrequenz  $\text{TKV}_0$  auf jeweils Werte nahe Null erreicht. [K. Wakino et al., "Microwave Characteristics of  $(\text{Zr}, \text{Sn})\text{TiO}_4$  and  $\text{BaO-PbO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  Dielectric Resonators" J. Amer. Ceram. Soc. 67, 278–281 (1984); M. Podlipnik et al., "Microwave Dielectric Properties of 50  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)_{4,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ " Fifth Euroceramics Conf., Versailles, Vol. 2, 1211–1214 (1997)].

- Die Keramik-Mischphase  $\text{BaNd}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$  mit einem DK-Wert von ca. 90 soll nach Mahlung auf eine mittlere Korngröße  $< 1 \mu\text{m}$  mittels  $\text{SiO}_2$ -Mahlkörpern bereits bei  $1000^\circ\text{C}$  einer Sinterverdichtung zugänglich sein [T. Ohsawa et al., J. Ceram. Soc. Japan, 103, 816–821 (1995)]. Diese Angabe in der Literatur konnte nicht reproduziert werden.

- 55 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, reduktionsstabile COG-Keramikmassen mit möglichst hoher Dielektrizitätskonstante und einer Sintertemperatur anzugeben, die unter der Schmelztemperatur des Kupfers liegt und weiterhin ein Verfahren anzugeben, das die Sinterverdichtung in Gegenwart von Kupfer-Innenelektroden bei Erhaltung der für COG-Vielschichtkondensatoren und LC-Filter benötigten dielektrischen Eigenschaften ermöglicht.

- Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß mit einer reduktionsstabilen COG-Keramikmasse gelöst, die die Merkmale des 60 Patentanspruchs 1 besitzt.

Vorteilhafte Weiterbildungen sind in den Unteransprüchen angeführt.

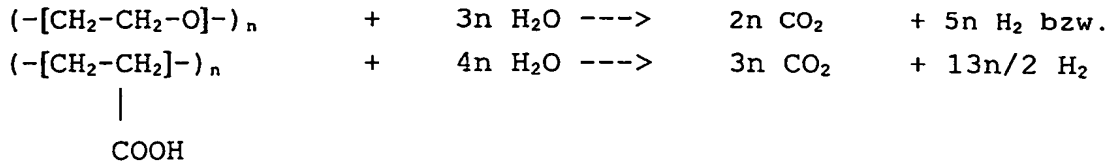
- Der Vorteil der Erfindung besteht darin, das für die Herstellung von COG-Kondensatoren und Mikrowellenresonatoren hoher DK genutzte Stoffsystem  $\text{BaO-PbO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  im Bereich der Phasenbildung rhombischer Bronzen  $(\text{Ba}_{1-y}\text{Pb}_y)_{6-x}\text{Gd}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54+z}\text{TiO}_2$  mit  $0,6 < x < 2,1$ ,  $0 < y < 0,6$  und  $0 < z < 5,5$  Gew.-% für eine Sinterung bei Temperaturen  $< 1030^\circ\text{C}$  und damit für die Gemeinsamsinterung mit Cu-Elektroden zu erschließen, indem einem solchen Keramikpulver 65 ein Sinterhilfsmittel, vorzugsweise eine Glasfritte bestimmter Zusammensetzung, zugemischt wird.

Der Vorteil des Herstellungsverfahrens besteht darin, daß die Sinterverdichtung unter Stickstoff bei einem Sauerstoffpartialdruck  $< 10^{-2}$  Pa durchgeführt wird, ohne daß die für COG-Kondensatoren und Mikrowellenkeramiken und damit

für LC-Filter typischen Eigenschaften etwa infolge einer partiellen Reduktion verloren gehen.

Neben der Dielektrizitätskonstanten werden auf der Basis bewährter Mischungsregeln der dielektrische Verlustfaktor  $\tan\delta < 1 \cdot 10^{-3}$  und der Temperaturkoeffizient der Kapazität  $\text{TKC} < \pm 30 \text{ ppm/K}$  für COG-Kondensatoren bzw. der Güte-Frequenzfaktor  $QV_0 > 1,2 \text{ THz}$  (bei 5 GHz) und der Temperaturkoeffizient der Resonanzfrequenz  $\text{TKV}_0 = 0$  bis ca.  $\pm 5 \text{ ppm/K}$  für LC-Filter durch das Sinterhilfsmittel eingestellt.

Die vollständige Entbinderung der Grünkörper gelingt in einem Temperaturbereich unterhalb des Einsetzens der Sinterverdichtung, indem der aus der Petrochemie bekannte Prozeß des Abbaus von Kohlenwasserstoffen oder auch von höher kondensierten organischen Verbindungen zu Kohlendioxid und Wasserstoff durch Einwirkung von Wasserdampf bei erhöhter Temperatur ("Steamcracking") auf den Keramikprozeß übertragen wird. Zum Beispiel läßt sich aus thermodynamischen Daten für den Abbau von Polyethylenglycol PEG oder Polyacrylsäure als Binder gemäß der Reaktion



eine geringfügige negative freie Enthalpie abschätzen, so daß der Vorgang der Entbinderung der Grünkörper, der zwecks Vermeidung einer Oxidation des Kupfers unter Stickstoff (Sauerstoffpartialdruck  $< 10^{-2} \text{ Pa}$ ) vorgenommen werden muß, vollständig ablaufen kann.

Die Erfindung wird an folgenden Ausführungsbeispielen näher erläutert:

#### Ausführungsbeispiele 1 bis 19

Die für Mikrowellenresonatoren und COG-Kondensatoren eingesetzte Keramikmasse auf der Basis des Stoffsystems  $\text{BaO-PbO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  und der allgemeinen Formel  $(\text{Ba}_{1-y}\text{Pb}_y)_{6-x}\text{Nd}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  wird vorzugsweise mit  $x = 1,06$ ,  $y = 0,463$  und  $\text{Nd}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  wird vorzugsweise mit  $x = 1,06$ ,  $y = 0,463$  und einem Zusatz an  $\text{TiO}_2$  im Bereich  $0 < z < 5,5$  Gew.-% in der oben angegebenen allgemeinen Formel, d.h. in der Zusammensetzung M1:  $[(\text{BaO})_{0,537}(\text{PbO})_{0,463}]_{4,937}(\text{NdO}_{1,5})_{8,707}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ , in bekannter Weise nach dem Mischen der Rohstoffe  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  oder Bleikarbonat durch Kalzination bei  $1150^\circ\text{C}$  hergestellt. Zwecks Herabsetzung der Sintertemperatur wird dem pulverförmigen Umsetzungsprodukt  $3 \leq p < 10 \text{ Gew.-%}$  einer Glasfritte des Systems

- (A)  $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , vorzugsweise der bestimmten Zusammensetzung  $(\text{ZnO})_{58,5}(\text{B}_2\text{O}_3)_{31,45}(\text{SiO}_2)_{10,05}$ , oder des Systems
- (B)  $\text{K}_2\text{O-Na}_2\text{O-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-ZnO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ , vorzugsweise der Zusammensetzung  $(\text{K}_2\text{O})_{4,5}(\text{Na}_2\text{O})_{3,5}(\text{BaO})_{2,3}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{2,1}(\text{ZrO}_2)_{2,9}(\text{ZnO})_{4,4}(\text{SiO}_2)_{53,5}(\text{B}_2\text{O}_3)_{26,7}$ , oder des Systems
- (C)  $\text{Li}_2\text{O-BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , vorzugsweise der Zusammensetzung  $(\text{Li}_2\text{O})_{7,0}(\text{BaO})_{42,0}(\text{B}_2\text{O}_3)_{22,0}(\text{SiO}_2)_{29,0}$ .

zugesetzt und die Mischung in wäßriger Suspension einem Mahlprozeß unterzogen, bis eine mittlere Korngröße von  $0,6 \text{ mm}$  bei annähernd monomodaler Verteilung erreicht ist. Der Schlicker wird nach Filtration und Trocknen unter Zugabe eines Preßhilfsmittels zu einem Granulat weiterverarbeitet, aus dem scheiben- oder zylinderförmige Grünkörper gepreßt werden, oder aber unmittelbar nach der Zugabe eines geeigneten organischen Bindersystems zu Folien verarbeitet bzw. durch Sprühen in ein preßfähiges Granulat überführt.

Durch Aufbringen von Cu-Paste mittels Siebdrucks wird die Folie mit einer für LC-Filter bestimmter Auslegung bzw. einer für COG-Kondensatoren bestimmter Kapazität und Bauform geeigneten Elektrodenstruktur versehen, so daß nach dem Stapeln, Laminieren und Cutten Grünteile erhalten werden, die der Entkohlung und Sinterung zugeführt werden.

Zur Feststellung der dielektrischen Keramikeigenschaften erweisen sich mit Cu-Elektroden versehene scheibenförmige Proben ( $\varnothing 12\text{--}13 \text{ mm}$ , Dicke  $0,6\text{--}0,7 \text{ mm}$ ) bzw. zylinderförmige Preßkörper, die zur Vermessung im GHz-Bereich ohne Elektroden gesintert werden ( $\varnothing 10,0 \text{ mm}$ , Höhe  $4,6 \text{ mm}$ ), gleichfalls als geeignet.

Zur Entbinderung sind die Grünkörper in einem Ofen mit kontrollierter Atmosphäre einem Gasstrom von Reinststickstoff ( $2 \text{ bis } 5 \text{ l/min.}$ , Rest-Sauerstoffpartialdruck  $< 10^{-2} \text{ Pa}$ ) ausgesetzt, dem zwischen  $2 \text{ und } 23 \text{ g}$  Wasserdampf pro Stunde zudosiert werden. Zunächst wird auf  $400^\circ\text{C}$  aufgeheizt,  $2 \text{ h}$  gehalten, anschließend auf  $680 \text{ bis } 750^\circ\text{C}$  gebracht, wobei die vollständige Entbinderung eine Reaktionszeit bis zu  $6 \text{ h}$  beansprucht. Anschließend wird die Wasserdampfzufuhr bis auf etwa  $1 \text{ g/h}$  zurückgenommen und bei  $900 \text{ bis } 1000^\circ\text{C}$  die Sinterverdichtung durchgeführt.

Die Cu-Außenmetallisierung der COG-Kondensatoren findet, der vorgeschriebenen Einbrennkurve der betreffenden Kupferpaste folgend, in einem gesonderten Prozeßschritt gleichfalls unter Reinststickstoff in Gegenwart von Wasserdampf statt, um eine reduzierende Veränderung der Keramik durch in der Paste enthaltene Binderbestandteile zu vermeiden.

In Tabelle 1 sind Beispiele von reduktionsstabilen COG-Keramikproben S (scheibenförmig), Z (zylinderförmig) und K (COG-Vielschichtkondensator) aufgeführt, die auf der Basis der Masse M1 erhalten wurden. Die Proben S und K sind im Ergebnis einer Gemeinsamsinterung mit Cu-Elektroden hergestellt worden. Der Zusatz an Glasfritte (A), (B) oder (C) ist jeweils in Gew.-% angegeben.

Tabelle 1

## Eigenschaften von COG-Keramikproben M1

- 5  $[(\text{BaO})_{0,537}(\text{PbO})_{0,463}]_{4,937}(\text{NdO}_{1,5})_{8,707}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54} \text{ zTiO}_2/\text{p\% Glas (A), (B) oder (C): S (scheibenförmig) und K (COG-Vielschichtkondensator), hergestellt durch Gemeinsamsinterung der Mischungen M1/Glas mit Cu-Elektroden, Proben Z (zylinderförmig) ohne Elektroden (mit Ris ist der Isolationswiderstand bezeichnet).}$

|    |    |                            |                                     |                         |                       |                        |
|----|----|----------------------------|-------------------------------------|-------------------------|-----------------------|------------------------|
| 10 | Nr | Probe                      | $T_{\text{sinter}}/t_{\text{zeit}}$ | $\rho_{\text{rel.}}/\%$ | $\epsilon$            | $\tan\delta$<br>(1MHz) |
|    | .  | M1/Glas                    |                                     |                         |                       |                        |
|    | 1  | S1/6% (A)                  | 900°C/4 h                           | 99                      | 66                    | $< 1 \cdot 10^{-3}$    |
| 15 | 2  | S2/8% (A)                  | 930°C/6 h                           | 97                      | 65                    | $< 1 \cdot 10^{-3}$    |
|    | 3  | S3/8% (A)                  | 930°C/6 h                           | 98                      | 66                    | $< 1 \cdot 10^{-3}$    |
|    | 4  | Z1/3% (A)                  | 1000°C/6 h                          | 97                      | 80                    |                        |
| 20 | 5  | Z2/6% (A)                  | 900°C/6 h                           | 97                      | 70                    |                        |
|    | 6  | Z3/8% (A)                  | 930°C/1 h                           | 97                      | 64                    |                        |
|    | 7  | Z4/6% (B)                  | 975°C/6 h                           | 97                      | 67                    |                        |
| 25 | 8  | Z5/6% (B)                  | 1000°C/6 h                          | 98                      | 68                    |                        |
|    | 9  | Z6/6% (B)                  | 1030°C/6 h                          | 98                      | 69                    |                        |
|    | 10 | S4/6% (B)                  | 1000°C/6 h                          | 97                      | 65                    | $< 1 \cdot 10^{-3}$    |
| 30 | 11 | Z7/6% (C)                  | 1000°C/6 h                          | 98                      | 80                    |                        |
|    | 12 | S5/6% (C)                  | 1000°C/6 h                          | 97                      | 77                    | $< 1 \cdot 10^{-3}$    |
|    | 13 | S6/6% (C)                  | 1000°C/6 h                          | 97                      | 78                    | $< 1 \cdot 10^{-3}$    |
| 35 |    | Kondensa-<br>toren 1206    |                                     |                         | Kapazität             |                        |
| 40 | 14 | K1a/6% (C)<br>5 Schichten  | 975°C/2 h<br>ohne Dampf             |                         | $190 \pm 2\text{pF}$  | $< 1 \cdot 10^{-3}$    |
|    | 15 | K1b/6% (C)<br>5 Schichten  | 975°C/2 h<br>mit Dampf              |                         | $200 \pm 3\text{pF}$  | $< 1 \cdot 10^{-3}$    |
| 45 | 16 | K2a/6% (C)<br>10 Schichten | 975°C/2 h<br>ohne Dampf             |                         | $450 \pm 25\text{pF}$ | $< 1 \cdot 10^{-3}$    |
| 50 | 17 | K2b/6% (C)<br>10 Schichten | 975°C/2 h<br>mit Dampf              |                         | $460 \pm 25\text{pF}$ | $< 1 \cdot 10^{-3}$    |
|    | 18 | K3a/6% (C)<br>20 Schichten | 975°C/2 h<br>ohne Dampf             |                         | $930 \pm 20\text{pF}$ | $< 1 \cdot 10^{-3}$    |
| 55 | 19 | K3b/6% (C)<br>20 Schichten | 975°C/2 h<br>mit Dampf              |                         | $940 \pm 20\text{pF}$ | $< 1 \cdot 10^{-3}$    |

60

65

| Nr. | TKC<br>ppm/K     | Qv <sub>0</sub><br>(THz) | TKv <sub>0</sub><br>ppm/K          | Ris/<br>mΩ          |
|-----|------------------|--------------------------|------------------------------------|---------------------|
| 1   | 10 (+25/+125°C)  |                          |                                    |                     |
| 2   |                  |                          |                                    |                     |
| 3   | +23 (+25/+125°C) |                          |                                    | 6·10 <sup>7</sup>   |
| 4   |                  | 0,96 (5GHz)              | -24 (+25/+55°C)                    |                     |
| 5   |                  | 1,4 (5GHz)               | -17 (-35/+85°C)                    |                     |
| 6   |                  | 0,93 (5GHz)              | -22 (+25/+55°C)                    |                     |
| 7   |                  | 3,7 (5,3GHz)             |                                    |                     |
| 8   |                  | 3,6 (5,3GHz)             | +38 (+25/+55°C)                    |                     |
| 9   |                  | 3,5 (5,2GHz)             | +34 (+25/+55°C)                    |                     |
| 10  | -55 (+25/+80°C)  |                          |                                    |                     |
| 11  |                  | 3,5 (4,8GHz)             | +28 (+25/+55°C)                    |                     |
| 12  | -10 (+25/+125°C) |                          |                                    | 4·10 <sup>7</sup>   |
| 13  | -14 (+25/+80°C)  |                          |                                    | 5·10 <sup>6</sup>   |
|     |                  |                          | ESR/mΩ                             |                     |
| 14  | 10 (-55/+125°C)  |                          | 290±-50 (1GHz)<br>185±-20 (0,5GHz) | 1,5·10 <sup>6</sup> |
| 15  | 10 (-55/+125°C)  |                          |                                    | 1,5·10 <sup>6</sup> |
| 16  | 10 (-55/+125°C)  |                          | 350±-25 (1GHz)<br>190±-20 (0,5GHz) | 5·10 <sup>5</sup>   |
| 17  | 10 (-55/+125°C)  |                          | 310±-15 (1GHz)<br>185±-21 (0,5GHz) | 4·10 <sup>5</sup>   |
| 18  | 5 (-55/+125°C)   |                          | 330±-15 (1GHz)<br>190±-21 (0,5GHz) | 1·10 <sup>5</sup>   |
| 19  | 10 (-55/+125°C)  |                          |                                    | 1,5·10 <sup>5</sup> |

Die Proben S1(A) bis S3(A), Ausführungsbeispiele 1 bis 3, verdeutlichen, daß die Zumischung von 6 bis 8% der Glasfritte (A) zur Keramikmasse M1 eine Sinterverdichtung in Gegenwart von Cu-Elektroden bei 900 bis 1000°C ermöglicht, wobei die an eine COG-Kondensatorkeramik gestellten Materialeigenschaften erfüllt werden. Dagegen genügen die sich aus dem positiven TKC-Wert ergebenden negativen TKv<sub>0</sub>-Werte der Zylinderproben Z1(A) bis Z3(A), Ausführungsbeispiele 4 bis 6, der für LC-Filter erhöhten Forderung nach Temperaturunabhängigkeit der DK nicht. Außerdem wird das Güte-Frequenzprodukt durch die Glasfritte (A) von ca. 6 THz für die glasfrittenfreie Keramik auf einen Wert um 1 THz erniedrigt, was sich für LC-Filteranwendungen als zu gering erweist.

Durch Zumischen von Glas (B) zu M1 werden die Proben Z4(B) bis Z6(B), Ausführungsbeispiele 7 bis 9, mit zufriedenstellenden Qv<sub>0</sub>-Werten erhalten. Dafür nimmt der Temperaturkoeffizient der Resonanzfrequenz TKv<sub>0</sub> einen außerhalb der Toleranz liegenden positiven Wert an. Als relativ günstig erweist sich die Anwendung der Glasfritte (C), Ausführungsbeispiele 11 bis 19: Hoher DK-Wert, dabei infolge des vergleichsweise hohen Güte-Frequenzprodukts Qv<sub>0</sub> zugleich verlustarm und für COG-Kondensatoren hinreichend kleiner negativer TKC-Wert, der allerdings zu einem für LC-Filteranwendungen noch zu hohen positiven TKv<sub>0</sub>-Wert führt.

#### Ausführungsbeispiele 20 und 21

Eine Anpassung des Temperaturkoeffizienten der Resonanzfrequenz TKv<sub>0</sub> auf Werte nahe Null gelingt, indem die Keramikmasse M1 durch Zumischen einer Verbindung mit entsprechend negativem TKv<sub>0</sub>-Wert modifiziert wird. Hierfür

erweisen sich die Verbindungen  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (NT) mit einer DK von etwa 36, einem TKE-Wert von etwa +200 und dementsprechend  $\text{TKv}_0$  von ca. -110 ppm/K bzw.  $\text{Ba}_{4,5}\text{Sm}_6\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  (BST) mit einer DK von 81, einem TKE-Wert von +30 ppm/K und  $\text{TKv}_0$ -Wert von ca. -25 ppm/K als geeignet.

- Unter Zugrundelegung der Mischungsregel  $\text{TKE} = \sum v_i \text{TKE}_i$  mit  $v_i$  als den Volumenprozent der Komponenten ist ein Anteil von 20 Gew.-%  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (Dichte 6,1 g/cm<sup>3</sup>) abgeschätzt worden. Die Verbindung wird durch thermische Synthese aus einer Pulvermischung  $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  im Molverhältnis 1 zu 2 erhalten, indem man 6 h auf 1250°C erhitzt. Man stellt eine Mischung M2 her, bestehend aus 80% M1 und 20% NT, fügt additiv 6 Gew.-% eine der Glasfritten (A), (B) oder (C) hinzu und unterzieht die wäßrige Suspension einem Mahlprozeß, bis eine mittlere Korngröße von etwa 0,6 µm bei annähernd monomodaler Verteilung erreicht ist. Die weitere Verarbeitung folgt der im vorangegangenen Beispiel mit der Masse M1 beschriebenen Vorgehensweise.

In Tabelle 2 sind Beispiele von reduktionsstabilen COG-Keramikproben S (scheibenförmig) und Z (zylinderförmig) aufgeführt, die auf der Basis der Masse M2 in Kombination mit 6 Gew.-% der Glasfritte (B) erhalten werden. Bei den Proben S wurde Gemeinsamsinterung mit Cu-Elektroden angewendet.

Tabelle 2

## Eigenschaften von COG-Keramikproben M2

- 80 Gew.-% M1/20 Gew.-% NT/Gew.-% Glas (B). S (scheibenförmig), hergestellt durch Gemeinsamsinterung der Mischungen M2/Glas mit Cu-Elektroden und Proben Z (zylinderförmig) ohne Elektroden.

| Nr. | Probe<br>M2/Glas | $T_{\text{sinter}}/t_{\text{zeit}}$ | $\rho_{\text{rel.}}/\%$ | $\epsilon$ | $\tan\delta$<br>(1mHz) |
|-----|------------------|-------------------------------------|-------------------------|------------|------------------------|
| 20  | S7/6% (B)        | 1015°C/6 h                          | 96,5                    | 59         | $<1 \cdot 10^{-3}$     |
| 21  | Z9/6% (B)        | 1030°C/6 h                          | 94,5                    | 57         |                        |

Fortsetzung Tabelle 2

| Nr. | TKC<br>ppm/K  | $Qv_0$<br>(THz) | $\text{TKv}_0$<br>ppm/K | $R_{\text{is}}/$<br>MΩ |
|-----|---------------|-----------------|-------------------------|------------------------|
| 20  | 0 (+25/+75°C) |                 |                         | $1 \cdot 10^7$         |
| 21  |               | 2,3 (5,8 GHz)   | +7 (+25/+85°C)          |                        |

Die Eigenschaftswerte erfüllen sowohl die für COG-Kondensatoren als auch die für LC-Filteranwendungen geforderten Kriterien. Von Nachteil ist die durch  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  verursachte Erhöhung der Sinter Temperatur, die bei der Probe Z9/6% (B), Ausführungsbeispiel 21, selbst bei der für eine Gemeinsamsinterung mit Cu-Elektroden oberen Temperaturgrenze von 1030°C nur eine Dichte von 94,5 g/cm<sup>3</sup> zu erreichen gestattet.

## Ausführungsbeispiele 22 bis 26

- Als weiteres Beispiel ist die Masse M3 durch Mischen von 90 Gew.-% M1 mit 10 Gew.-% NT hergestellt worden. Zwecks Einsparung eines Verarbeitungsschrittes kann die Herstellung der Masse gleicher Zusammensetzung M3' im Stoffsystem  $\text{BaO-PbO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  durch Mischen der Rohstoffe  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  oder Bleikarbonat und Kalzination bei 1150°C entsprechend der Formel in Molprozent  $(\text{BaO})_{7,39}(\text{PbO})_{6,38}(\text{NdO}_{1,5})_{29,05}(\text{TiO}_2)_{57,18}$  vorgenommen werden. Den beiden Massen identischer Bruttozusammensetzung M3 und M3' werden additiv noch 6 Gew.-% der Glasfritten (A), (B) oder (C) zugemischt. Danach erfolgt Mahlung und weitere Verarbeitung nach der bei den Massen M1 und M2 beschriebenen Vorgehensweise.

- Tabelle 3 gibt Beispiele von reduktionsstabilen COG-Keramikproben S (scheibenförmig) und Z (zylinderförmig) wieder, wie sie auf der Basis der Masse M3 und M3' in Kombination mit 6 Gew.-% der Glasfritte (C) erhalten werden. Bei den Proben S wurde Gemeinsamsinterung mit Cu-Elektroden angewendet. Sinterverdichtung auf 98% wird bereits bei 1000°C erreicht. Zugleich bleibt der günstige Wert für das Güte-Frequenzprodukt erhalten, der TKC ist durch Werte nahe Null gekennzeichnet, während für den  $\text{TKv}_0$ -Parameter ein positiver Wert erhalten wird, der in dieser Version im Unterschied zur Version nach Tabelle 2 etwas zu hoch ausfällt.

Tabelle 3

## Eigenschaften von COG-Keramikproben M3: 90 Gew.-% M1/10 Gew.-% NT/p Gew.-% Glas(C) und M3'

- $(\text{BaO})_{7,39}(\text{PbO})_{6,38}\text{NdO}_{1,5})_{29,05}(\text{TiO}_2)_{57,18}/\text{pGew.-% Glas (B)}$ :  
S (scheibenförmig), hergestellt durch Gemeinsamsinterung der Mischungen M3/Glas und M3'/Glas mit Cu-Elektroden und Proben Z (zylinderförmig) ohne Elektroden.

| Nr. | Probe<br>M2/Glas | $T_{\text{sinter}}/t_{\text{Zeit}}$ | prel./% | $\epsilon$ | $\tan\delta$<br>(1MHz) |
|-----|------------------|-------------------------------------|---------|------------|------------------------|
| 22  | S8/6% (C)        | 1030°C/6 h                          | 97      | 80         | $<1 \cdot 10^{-3}$     |
| 23  | S9/6% (C)        | 1000°C/6 h                          | 96      | 79         | $<1 \cdot 10^{-3}$     |
| 24  | Z10/6% (C)       | 1030°C/6 h                          | 98      | 79         |                        |
|     | M3'/Glas         |                                     |         |            | $<1 \cdot 10^{-3}$     |
| 25  | S10/6% (C)       | 1000°C/6 h                          | 97      | 77         |                        |
| 26  | Z11/6% (C)       | 1030°C/6 h                          | 97      | 77         |                        |

Fortsetzung Tabelle 3

| Nr. | TKC<br>ppm/K   | Qv <sub>o</sub><br>(THz) | TKv <sub>o</sub><br>ppm/K | Ris/<br>MΩ     |
|-----|----------------|--------------------------|---------------------------|----------------|
| 22  | 0 (+25/+80°C)  |                          |                           | $2 \cdot 10^8$ |
| 23  | -8 (+25/+80°C) |                          |                           | $4 \cdot 10^7$ |
| 24  |                | 3,0 (4,9GHz)             | +18 (+25/+85°C)           |                |
|     | 0 (+25/+80°C)  |                          |                           |                |
| 25  |                | 3,6 (5,0GHz)             | +24 (+25/+85°C)           |                |
| 26  |                |                          |                           |                |

Ausführungsbeispiele 27 bis 30

Als weiteres Beispiel wird die Masse M4 unter Zugrundelegung der Mischungsregel  $TK\epsilon = \sum v_i TK\epsilon_i$  mit  $v_i$  als den Volumenprozent der Komponenten durch Mischen der Masse M1 mit 50 Gew.-% Ba<sub>4,5</sub>Sm<sub>9</sub>Ti<sub>18</sub>O<sub>54</sub> (BST) (Dichte 5,88 g/cm<sup>3</sup>) hergestellt.

Die Verbindung wird durch thermische Synthese aus einer Pulvermischung BaCO<sub>3</sub>/Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> im Molverhältnis 1 zu 1 zu 4 erhalten, indem man 6 h auf 1250°C erhitzt. Zwecks Einsparung eines Verarbeitungsschrittes kann analog zu M3' die Herstellung der Masse gleicher Zusammensetzung M4' im Stoffsystem BaO-PbO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> durch Mischen der Rohstoffe BaCO<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> und Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oder Bleikarbonat und Kalzination bei 1150°C entsprechend der Formel Molprozent (BaO)<sub>11,37</sub>(PbO)<sub>3,57</sub>(NdO<sub>1,5</sub>)<sub>13,56</sub>(SmO<sub>1,5</sub>)<sub>14,48</sub>(TiO<sub>2</sub>)<sub>57,01</sub> vorgenommen werden. Den beiden Massen identischer Bruttzusammensetzung M4 und M4' werden additiv noch 6 Gew.-% der Glasfritten (A), (B) oder (C) zugemischt. Danach erfolgt Mahlung und weitere Verarbeitung nach der bei den Massen M1 und M2 beschriebenen Vorgehensweise.

Tabelle 4 gibt Beispiele von reduktionsstabilen COG-Keramikproben S (scheibenförmig) und Z (zylinderförmig) wieder, wie sie auf der Basis der Masse M4 und M4' in Kombination mit 6 Gew.-% der Glasfritte (C) erhalten werden. Bei den Proben S wurde Gemeinsamsinterung mit Cu-Elektroden angewendet.

Tabelle 4

Eigenschaften von COG-Keramikproben

M4: 50 Gew.-% M1/50 Gew.-% BST/p Gew.-% Glas(C) und M4': (BaO)<sub>11,37</sub>(PbO)<sub>3,57</sub>(NdO<sub>1,5</sub>)<sub>13,56</sub>(SmO<sub>1,5</sub>)<sub>14,48</sub>(TiO<sub>2</sub>)<sub>57,01</sub>/P%Glas (C) S (scheibenförmig), hergestellt durch Gemeinsamsinterung der Mischungen M4/Glas und M4'/Glas mit Cu-Elektroden und Proben Z (zylinderförmig) ohne Elektroden.



| Nr. | Probe<br>M2/Glas | $T_{\text{sinter}}/t_{\text{Zeit}}$ | prel./% | $\epsilon$ | $\tan\delta$<br>(1MHz) |
|-----|------------------|-------------------------------------|---------|------------|------------------------|
| 27  | S11/6% (C)       | 1030°C/6 h                          | 97      | 75         | $<1 \cdot 10^{-3}$     |
| 28  | Z11/6% (C)       | 1030°C/6 h                          | 97      | 76         |                        |
|     | M4'/Glas         |                                     |         |            | $<1 \cdot 10^{-3}$     |
| 29  | S12/6% (C)       | 1000°C/6 h                          |         | 75         |                        |
| 30  | Z12/6% (C)       | 1030°C/6 h                          | 98      | 79         |                        |

Fortsetzung Tabelle 4

| Nr. | TKC<br>ppm/K    | $Q_{v_0}$<br>(THz) | $TK_{v_0}$<br>ppm/K | $R_{is}/$<br>$M\Omega$ |
|-----|-----------------|--------------------|---------------------|------------------------|
| 27  | -16 (+25/+80°C) |                    |                     | $2 \cdot 10^8$         |
| 28  |                 | 3,0 (5,09GHz)      | +10 (+25/+85°C)     |                        |
|     |                 |                    |                     |                        |
| 29  | -16 (+25/+80°C) |                    |                     |                        |
| 30  |                 | 2,7 (4,95GHz)      | +18 (+25/+85°C)     |                        |

Man erkennt, daß bei den Beispielen 27 bis 30 wie bei den in Tabelle 3 aufgeführten Beispielen für  $TK_{v_0}$  ein Wert nahe Null noch nicht erreicht worden ist.

## Ausführungsbeispiel 31

Es wurde die Masse M5 durch Mischen von 20 Gew.-% M1 mit 80 Gew.-% BST analog zur Masse M4 hergestellt und additiv 6 Gew.-% der Glasfritten (A), (B) oder (C) zugemischt. Danach erfolgt Mahlung und weitere Verarbeitung nach der bei den Massen M1 und M2 beschriebenen Vorgehensweise.

Tabelle 5

## Eigenschaften von COG-Keramikproben M5

20 Gew.-% M1/80 Gew.-% BST/p Gew.-% Glas (C):  
Proben Z (zylinderförmig), hergestellt durch Gemeinsamsinterung der Mischungen M5/Glas ohne Elektroden.

| Nr. | Probe<br>M2/Glas | $T_{\text{sinter}}/t_{\text{Zeit}}$ | prel./% | $\epsilon$ | $\tan\delta$<br>(1MHz) |
|-----|------------------|-------------------------------------|---------|------------|------------------------|
| 31  | Z13/6% (C)       | 1030°C/6 h                          | 98      | 73         |                        |

Fortsetzung Tabelle 5

| Nr. | TKC<br>ppm/K | $Q_{v_0}$<br>(THz) | $TK_{v_0}$<br>ppm/K | $R_{is}/$<br>$M\Omega$ |
|-----|--------------|--------------------|---------------------|------------------------|
| 31  |              | 2,1 (5,09GHz)      | +2 (+25/+85°C)      |                        |

Mit dieser Masse werden die an ein Material für LC-Filter gesetzten Kriterien erfüllt.

1. Reduktionsstabile COG-Keramikmasse hoher Dielektrizitätskonstante zur Gemeinsamsinterung mit Cu-Elektroden auf der Basis des Stoffsystems BaO-PbO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> im Bereich der Phasenbildung rhombischer Bronzen mit Zusätzen einer Glasfritte aus den Systemen
  - (A) ZnO - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub>,
  - (B) K<sub>2</sub>O - Na<sub>2</sub>O - BaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZrO<sub>2</sub> - ZnO - SiO<sub>2</sub> - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder
  - (C) Li<sub>2</sub>O - BaO - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub>,
 gekennzeichnet durch die allgemeine Formel  $(\text{Ba}_{1-y}\text{Pb}_y)_{6-x}\text{Nd}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54} + z \text{ Gew.-% TiO}_2 + p \text{ Gew.-% Glasfritte}$  mit  $0,6 < x < 2,1$ ;  $0 < y < 0,6$ ;  $0 < z < 5,5$  und  $3 \leq p < 10$ .
2. Reduktionsstabile Keramikmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß für  $x = 1,06$ ,  $y = 0,46$  und  $z = 1,58$  der Wert  $p$  3, 6 oder 8 beträgt.
3. Reduktionsstabile Keramikmasse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasfritten die Zusammensetzungen
  - (A):  $(\text{ZnO})_{58,5}(\text{B}_2\text{O}_3)_{31,45}(\text{SiO}_2)_{10,05}$ ,
  - (B):  $(\text{K}_2\text{O})_{4,5}(\text{Na}_2\text{O})_{3,5}(\text{BaO})_{2,3}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{2,1}(\text{ZrO}_2)_{2,9}(\text{ZnO})_{4,4}(\text{SiO}_2)_{53,5}(\text{B}_2\text{O}_3)_{26,7}$ , oder
  - (C):  $(\text{Li}_2\text{O})_{7,0}(\text{BaO})_{42,0}(\text{B}_2\text{O}_3)_{22,0}(\text{SiO}_2)_{29,0}$ ,
 aufweisen.
4. Reduktionsstabile Keramikmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Nd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> enthält.
5. Reduktionsstabile Keramikmasse nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatzanteil 10 bis 20 Gew.-% beträgt.
6. Reduktionsstabile Keramikmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Ba<sub>4,5</sub>Sm<sub>9</sub>Ti<sub>18</sub>O<sub>54</sub> enthält.
7. Reduktionsstabile Keramikmasse nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatzanteil 50 bis 80 Gew.-% beträgt.
8. Verfahren zur Herstellung einer reduktionsstabilen Keramikmasse nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der glasfrittenfreie Anteil der Masse aus einer Rohstoffmischung, bestehend aus BaCO<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> und Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oder Bleikarbonat, durch Kalzination bei 1150°C entsprechend der Zusammensetzung (in Molprozent)  $(\text{BaO})_{6,61}(\text{PbO})_{5,71}(\text{NdO}_{1,5})_{31,30}(\text{TiO}_2)_{56,39}$  oder  $(\text{BaO})_{7,39}(\text{PbO})_{6,38}(\text{NdO}_{1,5})_{29,05}(\text{TiO}_2)_{57,18}$  hergestellt wird und ein Glasfrittenanteil von 3, 6 oder 8 Gew.-% anschließend zugesetzt wird.
9. Verfahren zur Herstellung einer reduktionsstabilen Keramikmasse nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der glasfrittenfreie Anteil der Masse aus einer Rohstoffmischung, bestehend aus BaCO<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> und Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oder Bleikarbonat, durch Kalzination bei 1150°C entsprechend der Zusammensetzung (in Molprozent)  $(\text{BaO})_{11,37}(\text{PbO})_{3,57}(\text{NdO}_{1,5})_{13,56}(\text{SmO}_{1,5})_{14,48}(\text{TiO}_2)_{57,01}$  hergestellt wird und ein Glasfrittenanteil von 3, 6 oder 8 Gew.-% anschließend zugesetzt wird.
10. Verfahren zur Herstellung einer reduktionsstabilen Keramikmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Mischungen, bestehend aus den glasfrittenfreien Massen und einem Glasfrittenanteil von 3, 6 oder 8% auf eine mittlere Korngröße von  $< 0,6 \mu\text{m}$  gemahlen werden.
11. Verwendung einer reduktionsstabilen Keramikmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 10 für COG-Kondensatoren und LC-Filter.

- Leerseite -